

(11) Japanese Patent Publication No.10-275360

(43) Publication Date: October 13, 1998

(21) Application Number: Japanese Patent Application  
No.09-79477

(22) Filing Date: March 31, 1997

(71) Applicant: 000005821

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

(72) Inventor: Mayumi OTOBA

(72) Inventor: Noboru YAMADA

(72) Inventor: Katsumi KAWAHARA

[Claims]

[Claim 1] An optical information recording medium comprising:  
a recording film an optical characteristic of which changes  
reversibly; and a layer made of GeXN or GeXON as a main component,  
wherein a material component X of the layer contains at least  
one element selected from the group consisting of Ti, V, Cr,  
Mn, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W and C.

[Claim 2] The optical information recording medium according  
to claim 1, wherein the layer made of GeXN or GeXON as a main  
component is in contact with at least one side of the recording  
film.

[Claim 3] The optical information recording medium according  
to claim 1, comprising the layers each made of GeXN or GeXON

as a main component in contact with both sides of the recording film, wherein average contents of the material component X of the layers are different from each other.

[Claim 4] The optical information recording medium according to claim 1 or 3, comprising the layers each made of  $\text{GeXN}$  or  $\text{GeXON}$  as a main component on both sides of the recording film, wherein if an average composition of the layer located on a laser light incident side of the recording film is expressed by  $(\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x)_a\text{O}_b\text{N}_c$  (, providing that  $a > 0$ ,  $b \geq 0$  and  $c > 0$ ), while if an average composition of the layer located on the side opposite the laser light incident side of the recording film is expressed by  $(\text{Ge}_{1-y}\text{X}_y)_d\text{O}_e\text{N}_f$  (, providing that  $d > 0$ ,  $e \geq 0$  and  $f > 0$ ), a relation of  $0 \leq x < y$  is established.

[Claim 5] The optical information recording medium according to claim 1, wherein an average compositional ratio between Ge and X contained in the layer made of  $\text{GeXN}$  or  $\text{GeXON}$  as a main component is in the range expressed by  $(\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x)_a\text{O}_b\text{N}_c$  (, providing that  $a > 0$ ,  $b \geq 0$  and  $c > 0$ , and  $0 < x \leq 0.5$ ).

[Claim 6] The optical information recording medium according to claim 1, wherein an average compositional ratio between Ge and X contained in the layer made of  $\text{GeXN}$  or  $\text{GeXON}$  as a main component is in the range expressed by  $(\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x)_a\text{O}_b\text{N}_c$  (, providing that  $a > 0$ ,  $b \geq 0$  and  $c > 0$ , and  $0.10 \leq x \leq 0.30$ ).

[Claim 7] The optical information recording medium according to claim 1, wherein an average compositional ratio in the layer

made of GeXN or GeXON as a main component is in the range enclosed by compositional points of A((GeX)<sub>90.0</sub>O<sub>0.0</sub>N<sub>10.0</sub>),

B((GeX)<sub>83.4</sub>O<sub>13.3</sub>N<sub>3.3</sub>), C((GeX)<sub>35.0</sub>O<sub>0.0</sub>N<sub>65.0</sub>) and D((GeX)<sub>31.1</sub>O<sub>55.1</sub>N<sub>13.8</sub>) in a three component diagram with vertexes of (GeX), O and N.

[Claim 8] The optical information recording medium according to claim 1, wherein a thickness of the layer made of GeXN or GeXON as a main component is 1 nm or more.

[Claim 9] The optical information recording medium according to any of claims 1 to 8, wherein X includes Cr.

[Claim 10] The optical information recording medium according to claim 1, wherein the recording film is made of a phase-changing material containing one selected from the group consisting of Te, Se and Sb as a main component.

[Claim 11] The optical information recording medium according to claim 1, wherein the recording film is made of a phase-changing material containing three elements of Te, Sb and Ge as main components.

[Claim 12] A manufacturing method for an optical information recording medium including: a recording film an optical characteristic of which changes reversibly; and a layer made of GeXN or GeXON as a main component, a material component X of which contains at least one element selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W and C, containing a step of forming the layer by reactive sputtering in a mixed gas containing a rare gas and nitrogen

with a material containing a pair of Ge and X or a set of Ge, X and N as a target.

[Claim 13] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, wherein a sputtering gas contains oxygen in forming the layer made of GeXN or GeXON as a main component.

[Claim 14] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, comprising a first step of forming a film made of a nitride or an oxidenitride of (GeX); a second step of forming the recording film an optical characteristic of which changes reversibly; and a third step of forming a film made of a nitride or an oxidenitride of (GeX), the steps being performed in this order, wherein a nitrogen quantity contained in a film formation gas in the first step is different from that contained in a film formation gas in the third step.

[Claim 15] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 14, wherein a nitrogen quantity contained in a film formation gas in the first step is more than in the third step.

[Claim 16] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12 or 14, comprising a first step of forming a film made of a nitride or an oxidenitride of (GeX); a second step of forming the recording film an optical characteristic of which changes reversibly; and a third step

of forming a film made of a nitride or an oxidenitride of (GeX), the steps being performed in this order, wherein if average compositional ratios between Ge and X contained in the film forming target in the first step and the third step are expressed by  $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x$  and  $\text{Ge}_{1-y}\text{X}_y$ , respectively, a relation of  $0 \leq x < y$  is established.

[Claim 17] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, wherein the sputtering target includes an alloy of Ge and X.

[Claim 18] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, wherein the sputtering target includes a mixture of Ge and X.

[Claim 19] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, wherein a total pressure of a sputtering gas is 1.0 mTorr or higher in forming the layer made of GeXN or GeXON as a main component.

[Claim 20] The manufacturing method for an optical information recording medium according to claim 12, wherein a partial pressure of nitrogen in a sputtering gas is 10% or higher in forming the layer made of GeXN or GeXON as a main component.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-275360

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 3

5 3 4

F I

G 1 1 B 7/24

5 3 3 N

5 3 4 M

5 3 4 N

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-79477

(22)出願日

平成9年(1997)3月31日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 音羽 真由美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 山田 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 河原 克巳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

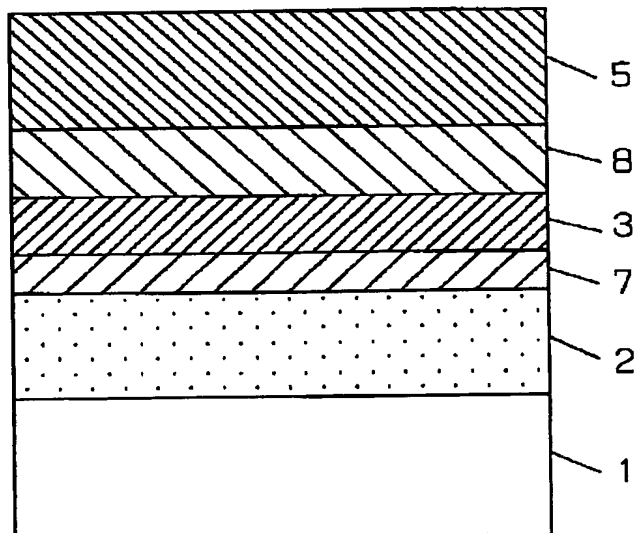
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 光学情報記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の光学情報記録媒体では、記録膜との接着性に優れた窒化物、窒酸化物の製造条件のマージンが限られており、製造条件を精密に制御する必要があった。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂基板1の上に、ZnS・SiO<sub>2</sub>の保護層2・GeN層7・Ge-Sb-Te記録膜3・GeMoN層8・Al合金の反射層5を順次積層し、光ディスクを作製した。この光ディスクを、90℃80%の雰囲気中に放置することにより耐候性、及び、記録・消去の繰返しによりジッター値の測定で評価したところ、両特性ともに優れた結果が得られた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光学特性が可逆的に変化する記録膜と、GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層とを有し、前記層の材料成分Xが、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項2】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層が、記録膜の少なくとも一方の側に接していることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項3】記録膜の両側に接してGeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層を有し、前記層の材料成分Xの平均含有量が、前記記録膜の両側で異なることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項4】記録膜の両側にGeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層を有し、前記記録膜のレーザー入射側に位置する前記層の平均組成が $(Ge_{1-x}X_x)_aO_bN_c$  (但し、 $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c > 0$ )、レーザー入射側と反対側に位置する層の平均組成が $(Ge_{1-y}X_y)_dO_eN_f$  (但し、 $d > 0$ 、 $e \geq 0$ 、 $f > 0$ )と表わすと、 $0 \leq x < y$ の関係にあることを特徴とする請求項1または3何れかに記載の光学情報記録媒体。

【請求項5】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層に含まれるGeとXとの平均組成比が、 $(Ge_{1-x}X_x)_aO_bN_c$  (但し、 $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c > 0$ 、 $0 < x \leq 0.5$ )で表される範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項6】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層に含まれるGeとXとの平均組成比が、 $(Ge_{1-x}X_x)_aO_bN_c$  (但し、 $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c > 0$ 、 $0.10 \leq x \leq 0.30$ )で表される範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項7】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層の平均組成比が、 $(GeX) \cdot O \cdot N$ をそれぞれ頂点とする三元組成図において、組成点A ( $(GeX)_{90.0}O_{0.0}N_{10.0}$ )、B ( $(GeX)_{83.4}O_{13.3}N_{3.3}$ )、C ( $(GeX)_{35.0}O_{0.0}N_{65.0}$ )、D ( $(GeX)_{31.1}O_{55.1}N_{13.8}$ )、で囲まれた範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項8】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層の膜厚が1nm以上であることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項9】XがCrを含むことを特徴とする請求項1～8何れかに記載の光学情報記録媒体。

【請求項10】記録膜が、Te、Se、Sbのいずれかを主成分とする相変化材料であることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項11】記録膜が、Te、Sb、Geの三元素を

主成分とする相変化材料であることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録媒体。

【請求項12】光学特性が可逆的に変化する記録膜と、GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層とを有し、前記層の材料成分Xが、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含み、前記層を、GeとX、若しくはGe、X、Nの何れかを含有材料をターゲットとし、希ガスと窒素とを含む混合ガス中で反応性スパッタリングにより製造する工程を含むことを特徴とする光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項13】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層を成膜する際、スパッタガス中に酸素を含むことを特徴とする請求項12記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項14】 $(GeX)$ の窒化物若しくは窒酸化物の何れかを成膜する第1の工程、光学特性が可逆的に変化する記録膜を成膜する第2の工程、及び $(GeX)$ の窒化物若しくは窒酸化物の何れかを成膜する第3の工程をこの順に有し、前記第1の工程における成膜ガス中に含まれる窒素量と、前記第3の工程における成膜ガス中に含まれる窒素量とが異なることを特徴とする請求項12記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項15】第1の工程における成膜ガス中に含まれる窒素量が、第3の工程における成膜ガス中に含まれる窒素量よりも多いことを特徴とする請求項14記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項16】 $(GeX)$ の窒化物若しくは窒酸化物の何れかを成膜する第1の工程、光学特性が可逆的に変化する記録膜を成膜する第2の工程、及び $(GeX)$ の窒化物若しくは窒酸化物の何れかを成膜する第3の工程をこの順に有し、前記第1の工程、及び前記第3の工程における成膜ターゲット中に含まれるGeとXとの平均組成比をそれぞれ $Ge_{1-x}X_x$ 、 $Ge_{1-y}X_y$ としたとき、 $0 \leq x < y$ の関係を満たすことを特徴とする請求項12または14何れかに記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項17】スパッタターゲットがGeとXとの合金を含むことを特徴とする請求項12記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項18】スパッタターゲットがGeとXの混合物を含むことを特徴とする請求項12記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項19】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層を成膜する際、スパッタガスの全圧が1.0mTorr以上であることを特徴とする請求項12記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項20】GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層を成膜する際、スパッタガス中の窒素分圧が10%以上であることを特徴とする請求項12記載

の光学情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光線の照射等の光学的な手段を用いて、情報を高密度、高速度に記録することができる光学記録情報媒体、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】情報を大容量に記録でき、高速での再生及び書き換えが可能な媒体として、光磁気記録媒体や相変化型記録媒体等が知られている。これら光記録媒体は、レーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の違いを記録として利用したものであり、例えば光磁気記録媒体では、磁化状態の違いにより生じる、反射光偏光面の回転角の違いを記録として利用している。また、相変化型記録媒体は、特定波長の光に対する反射光量が結晶状態と非晶質状態とで異なることを記録として利用しているものであり、レーザーの出力パワーを変調させることにより記録の消去と上書きの記録を同時に行うことができるため、高速で情報信号の書き換えが可能であるという利点がある。

【0003】光記録媒体の層構成例を図1(a)(b)に示す。基板1には、ポリカーボネート、PMMA等の樹脂、またはガラス等が用いられ、一般的にはレーザー光線を導くための案内溝が施されている。

【0004】記録膜3は、光学特性の異なる状態間を変化しうる物質から成り、書き換え型の相変化型光ディスクの場合、 $\text{Te-Sb-Ge}$ 、 $\text{Te-Sn-Ge}$ 、 $\text{Te-Sb-Ge-Se}$ 、 $\text{Te-Sn-Ge-Au}$ 、 $\text{Ag-In-Sb-Te}$ 、 $\text{In-Sb-Se}$ 、 $\text{In-Te-S}$  e等を主成分とする材料が知られている。

【0005】反射層5は、一般にAu、Al、Cr等の金属、或いは金属の合金より成り、放熱効果や記録膜の効果的な光吸収を目的として設けられるが、必須の層ではない。

【0006】また、図中では省略したが、光学情報記録媒体の酸化やほこり等の付着の防止を目的として、反射層5の上にオーバーコート層を設けた構成、或いは紫外線硬化樹脂を接着剤として用い、ダミー基板を張り合わせた構成等が一般的に用いられている。

【0007】保護層2、4、6は、記録膜材料の酸化、蒸発や変形を防止するといった記録膜の保護機能を担うと共に、その膜厚を調節することによって光記録媒体の吸収率や記録部分、消去部分の間の反射率差の調節が可能となるため、媒体の光学特性の調節機能も同時に担っている。また、保護層を構成する材料の条件としては、上記目的を満たすばかりでなく、記録膜の構成材料或いは基板との接着性が良いこと、保護層自身がクラックを生じない耐候性の良い膜であることが不可欠である。

【0008】これらの保護層が記録膜に接して用いられ

る場合は、記録材料の光学的変化を損なわない材料でなければならない。例えば図1(b)に示すように、保護層を二層とし異なる材料を用いることにより、基板との接着性に優れた媒体を得る提案や、情報の繰り返し記録の特性に優れた媒体を得る提案が知られている。

【0009】保護層2、4、6の材料としては、ZnS等の硫化物、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、GeN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_3\text{N}_4$ 等の窒化物、GeON、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 等の窒酸化物、他、炭化物、フッ化物等の誘電体、或いはこれらの適当な組み合わせ等が各種提案されているが、専ら適用されている材料としてはZnS-SiO<sub>2</sub>が挙げられる。

【0010】なお、保護層を異なる物質の複合材料とすることにより、良好な膜質を得る技術は公知である。例えば特開昭63-50931号公報には、窒化アルミニウムと窒化シリコンの複合誘電体に酸化アルミニウムと酸化シリコンのうち少なくとも一種を添加し、その屈折率を限定することにより基板との接着性に優れた良好な膜質の保護層を得る例が開示されている。また、特開平2-105351号公報には、保護層をシリコン及びインジウムの窒化物からなる複合誘電体とすることにより基板との接着性が良く延性に富んだ膜を得る例が開示されている。さらに、特開平2-265051号公報、特開平2-265052号公報には、保護膜がSi、N、Siより比電気抵抗の小さい元素より成ることにより、膜割れが生じにくく記録膜の保護機能に優れた保護層を得る例が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】記録の書き換えを多数回にわたって繰り返すと、記録膜と保護層との間で構成原子の相互拡散、記録膜組成の経時変化といった現象が見られることが最近判明した。このことは、信号の書き換えを繰り返すと、信号の振幅が徐々に低下し、また、記録マークのマーク位置のジッター値が大きくなり記録信号のエラーレートが高くなるため、書き換えの繰り返し可能な回数が限られてしまうといった問題点がある。

【0012】この問題を解決するため、記録膜に接してGeN、GeON等を主成分とする拡散防止層を設ける技術が特願平8-052772号に開示されている。GeNまたはGeONを主成分とする拡散防止層は、記録膜との接着性にも優れるとともに、従来の保護層材料と記録膜の原子拡散を防止する働きをなすため、情報の書き換え可能な回数が飛躍的に向上した光学情報記録媒体を得ることが可能となった。

【0013】しかしながら、生産時の製造条件の制御のし易さという点を考慮すると、良好な膜質が得られる製造条件のマージンが広い保護層材料が求められる。また、更に長期にわたっての保存が可能な媒体が好ましいことはいうまでもない。

【0014】本発明は上記課題を解決し、より一層耐候



性に優れ、良好な記録消去特性及び繰り返し特性を有する光学情報記録媒体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段として、記録膜と、GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層とを備え、前記層の材料成分Xが、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含む構成にする。

【0016】これにより、GeN若しくはGeONの何れかを主成分とする層を設けた場合に比べ、更に耐候性に優れた媒体を得ることが可能となる。

【0017】また、上記課題を解決するための第2の手段として、記録膜と、GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とする層とを備え、前記層の材料成分Xが、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含み、前記層を、GeとX、若しくはGe、X、Nの何れかを含有材料をターゲットとし、希ガスと窒素とを含む混合ガス中で反応性スパッタリングにより製造する工程を設ける。

【0018】これにより、記録材料との密着性に更に優れた良好な膜質の窒化物層若しくは窒酸化物層が得られる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を用いながら具体的に説明する。本発明に関する光学情報記録媒体の層構成の一例を図2に示す。これは図1(b)の構成において保護層6、4をそれぞれ拡散防止層7、8に置き換えたものである。

【0020】拡散防止層7、8は、記録膜3と保護層2、4との原子拡散、特に保護層中に硫黄または硫化物が含まれる場合、これらの成分の拡散防止を主な目的として設けられる。この層を設ける位置は記録膜3のいずれか一方であっても両側であってもよいが、記録膜と保護層との拡散をより効果的に防止するためには両側に設けることが好ましい。拡散防止層中に含有される成分が情報の繰り返し記録後で記録膜に拡散等する場合もありうるが、このような場合であっても、記録膜の光学変化を防ぐにいい材料を、拡散防止層の構成材料として用いればよい。

【0021】なお、本発明の光学情報記録媒体の構成は、上記構成に限定されるものではなく、拡散防止層8と反射層5の間に他の材料からなる層を設ける構成、保護層2を全て拡散防止層7の材料で置き換えた構成、または反射層のない構成、反射層が二層である構成等、種々の構成に適用することが可能である。

【0022】以下の説明では説明を簡略化するため図2に示した構成で、基板1に厚さ0.6mm、直径120

mmのディスク状ポリカーボネート樹脂、誘電体層2、4にはZnSにSiO<sub>2</sub>を20mol%含む混合物、記録膜3には、Ge-Sb-Te合金を主成分とする相変化型材料、反射層5にはAl合金を用いた例について述べる。但し、記録膜材料としては、例えばGe-Sb-Te系合金の他に、例えばTe-Sn-Ge、Te-Sb-Ge-Se、Te-Sn-Ge-Au、Ag-In-Sb-Te、In-Sb-Se、In-Te-Se等、種々の材料を用いることが可能であり、反射層5の材料、保護層2、4についても他の材料を用いることができる。

【0023】拡散防止層7、8は本発明の特徴を成す部分であり、GeXN若しくはGeXONの何れかを主成分とし、Xが、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含む材料とする。なお、XはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wを含むことが好ましく、Crを含むことが更に好ましい。

【0024】この拡散防止層7、8は、基本的にはゲルマニウムに窒化物またはゲルマニウムの窒酸化物であるが、例えば従来提案されている窒化硼素、窒化アルミニウムまたは窒化硅素等の窒化物とは全く性質が異なる。すなわち、従来提案されているこれら窒化物では、内部応力または滑性等が原因で記録膜及び/または基板との密着性が非常に乏しく、また保護層の構成元素または記録膜の構成元素の何れかの移動を抑制する作用効果は全く見受けられない。これに対して本発明の窒化ゲルマニウムまたは窒酸ゲルマニウムでは、元素の移動を抑制する効果があるとともに密着性も良好であり、本発明はこのような傑出した特性を備えた窒化ゲルマニウムまたは窒酸ゲルマニウムに、より一層の耐候性、繰返し特性、及び製造マージンを付与できる発明である。

【0025】また、保護層中にAr、Kr等のスパッタガス成分のうち希ガスや、H、C、H<sub>2</sub>O等が不純物として含まれることがあるが、これら不純物の濃度を10at%以下に抑えることにより、不純物が含有されない場合と同様の特性を得ることができる。

【0026】拡散防止層7、8の平均組成比は、図3に示す(GeX)・O・Nをそれぞれ頂点とする三元組成図において、組成点

A((GeX)<sub>90.0</sub>O<sub>0.0</sub>N<sub>10.0</sub>)、B((GeX)

<sub>83.4</sub>O<sub>13.3</sub>N<sub>3.3</sub>)、C((GeX)<sub>35.0</sub>O

<sub>0.0</sub>N<sub>65.0</sub>)、D((GeX)<sub>31.1</sub>O<sub>55.1</sub>N<sub>13.8</sub>)、で

囲まれた範囲内にあることが好ましく、E((GeX)

<sub>65.0</sub>O<sub>0.0</sub>N<sub>35.0</sub>)、F((GeX)<sub>53.9</sub>O

<sub>9.20</sub>N<sub>36.9</sub>)、C((GeX)<sub>35.0</sub>O<sub>0.0</sub>N<sub>65.0</sub>)、D

((GeX)<sub>31.1</sub>O<sub>55.1</sub>N<sub>13.8</sub>)、で囲まれた範囲内に

あることが望ましい。

【0027】この組成範囲の根拠は、窒素または酸素と

7

結合していないGe、またはXの何れかが過剰に存在する（以下、余剰GeまたはXと称す）場合、余剰GeまたはXが記録膜に拡散し、記録膜の光学変化を妨げる傾向にあり、逆にGe、またはXと結合していない窒素または酸素が過剰に存在する場合、これらの原子が同じく記録膜になだれ込み、記録の妨げとなる傾向を示す。

【0028】拡散防止層7、8中に含有されるGe・Xの平均組成比の範囲は、XがGeに対して50%以下であることが好ましく、10%以上30%以下であることが望ましい。このGe・Xの組成割合の根拠は、Xの含有量がGe含有量の50%より多いと、物質Xが記録の繰り返し後で記録膜へなだれ込んで記録膜の光学変化を妨げてしまう傾向が顕著となる場合があり、10%より少ないと、GeN若しくはGeON何れかへの物質Xの添加効果があまり顕著でない場合がある。

【0029】拡散防止層7、8の膜厚は1nm以上であることが必要である。これは膜厚が1nm以下である場合、拡散防止層としての効果が低下するためであり、拡散防止層の膜厚の上限としては、例えば記録膜にレーザー光の入射側では当該記録膜を記録・または再生できるレーザー光強度が得られる範囲である。なお、レーザー光強度は、レーザーパワーまたは適用する記録膜の材料に依存し、適宜設定できる。

【0030】次に、これら光学情報記録媒体の製造方法について述べる。上記光学情報記録媒体を構成する多層膜を作製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着、CVD等の方法が可能であるが、ここではスパッタリング法を用いた場合を例に説明し、図4にその成膜装置の一例の概略図を示す。

【0031】真空容器9には排気口15を通して真空ポンプ（図示省略）を接続しており、真空容器9内を高真空に保つことができるようになっている。ガス供給口14からは、一定流量のAr等の希ガス、窒素、酸素、またはこれらの混合ガスを供給することができるようになっている。図中10は基板であり、基板の自公転を行うための駆動装置11に取り付けられている。

【0032】12はスパッタ膜の材料成分を含むスパッタターゲットであり、陰極13に接続されている。ここでは、ターゲット12として直径10cm厚さ6mmのディスク状のものをを用いた。陰極13は図示は省略したが、スイッチを通して直流電源または高周波電源に接続されている。また、真空容器9を接地することにより、真空容器9及び基板10は陽極に保たれている。

【0033】記録膜3、及び保護層2を成膜する際は、Arに窒素を2.5%混合したガスを、全圧がそれぞれ1.0mTorr、0.5mTorrとなるように一定の流量で供給し、陰極にそれぞれDC1.27W/cm<sup>2</sup>、RF5.10W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。

【0034】反射層5を成膜する際は、Arガスを全圧

8

3.0mTorrになるように供給し、DC4.45W/cm<sup>2</sup>のパワーを投入して行った。スパッタガス中の希ガスとしては、Ar以外にもKr等のスパッタ可能な希ガスが用いられる。

【0035】拡散防止層7、8を成膜する際は、GeとX、若しくはGe、X、Nとを含む材料をターゲットとし、XをTi、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Cのうち少なくとも1つの元素を含む材料とする。成膜ガスは希ガスと窒素を含む混合ガスとし、反応性スパッタリングにより製造する。膜質が硬質である場合、または膜の内部応力が大きい場合等、必要に応じて微量の酸素を成膜ガス中に混合することにより、良好な膜質の層を得ることができる場合がある。

【0036】本実施の形態の例として、図2に示した光学情報記録媒体の構成で、拡散防止層7をGeN、拡散防止層8をGeCrN、とした場合を（1）、拡散防止層7をGeN、拡散防止層8をGeMoNとした場合を（2）とする。また、比較例として拡散防止層7、8をいずれもGeNとした場合を（0）とする。なお、上記（0）～（2）の拡散防止層7、8の膜厚はそれぞれ10nm、20nmで共通とした。

【0037】また、GeCrN層、GeMoN層、GeN層を成膜する際は、ターゲット材料をそれぞれGeCr、GeMo、Geとし、GeCrN膜、GeMoN膜中に含有されるCr、Mo原子数のGe原子数に対する比率は共に25%となるようにした。

【0038】さらに、拡散防止層7、8を成膜する際のスパッタガスはArと窒素との混合ガス、スパッタガス圧は1.0mTorr、スパッタパワー密度は6.37W/cm<sup>2</sup>で全て共通とし、拡散防止層7を成膜する際のスパッタガス中の窒素分圧を40%で一定、拡散防止層8を成膜する際のスパッタガス中の窒素分圧を20%、30%、40%と変化させて成膜を行った。

【0039】以上の媒体を評価した結果を（表1）に示す。特性評価は耐候性、及び記録の繰り返し特性について行った。耐候性の評価は、90℃80%の加速試験を200時間行い、100時間毎に光学顕微鏡にて剥離の有無を観察した。200時間後まで剥離が全く観察されなかったものを○、100時間後では剥離は無く、200時間後で剥離が発生したものを△、100時間後で剥離が観察されたものを×として示した。

【0040】記録の繰り返し特性は、EFM信号方式により最短マーク長が0.61μmとなる場合について3Tから11Tの長さのマークを記録し、マークの前端間及び後端間のジッター値をウィンドウ幅Tで割った値（以下ジッター値）が、10万回の繰り返し記録後で前端間、後端間共に13%を越えないものを○、10万回後で前端間、後端間ジッター値のうち少なくとも一方が13%を越えたものを×として示した。

【0041】

【表1】

媒体番号	成膜ガス中の窒素分圧					
	20%		30%		40%	
	接着性	繰り返し	接着性	繰り返し	接着性	繰り返し
(0)	○	○	△	○	×	○
(1)	○	○	○	○	○	○
(2)	○	○	○	○	△	○

【0042】また、拡散防止層8をGeN、拡散防止層7をGeCrN、GeMoNとし、拡散防止層8を成膜する際のスパッタガス中の窒素分圧を30%で一定、拡散防止層7を成膜する際のスパッタガス中の窒素分圧を40%、50%、60%と変化させた以外は(1)(2)と同条件で作製した媒体をそれぞれ(3)、

10\*(4)とする。この場合の比較例として拡散防止層7、8と共にGeNとした場合の媒体を(0)'とする。これらの媒体を評価した結果を(表2)に示す。

【0043】

【表2】

媒体番号	成膜ガス中の窒素分圧					
	40%		50%		60%	
	接着性	繰り返し	接着性	繰り返し	接着性	繰り返し
(0)'	○	○	△	○	×	○
(3)	○	○	○	○	○	○
(4)	○	○	○	○	○	○

【0044】以上、(表1)及び(表2)の結果より、拡散防止層としてGeCrN、またはGeMoNを用いた場合、GeNのみの場合に比べて、記録の繰り返し特性を損ねることなく耐候性が向上していることがわかる。

【0045】次に、拡散防止層7、8をそれぞれGeN、GeCrNとし、GeCrN膜中に含まれるCr原子数のGe原子数に対する比率を5%、10%、20%、30%、50%、60%と変化させたディスクを作※

※製し、これらの媒体を順に(5)(6)(7)(8)(9)(10)とする。ディスクの層構成は上記既述のディスク(0)～(4)と同様とし、拡散防止層7を成膜する際の窒素分圧を40%で一定、拡散防止層8のそれを20%、30%、40%、50%、60%と変化させた。これらのディスクの評価結果を(表3)に示す。

【0046】

【表3】

媒体番号	Cr量	成膜ガス中の窒素分圧					
		20%		30%		40%	
		接着性	繰り返し	接着性	繰り返し	接着性	繰り返し
(0)	0	○	○	△	○	×	○
(5)	5	○	○	△	○	△	○
(6)	10	○	○	○	○	○	○
(7)	20	○	○	○	○	○	○
(8)	30	○	○	○	○	○	○
(9)	40	○	○	○	○	○	○
(10)	50	○	△	○	○	○	○
(11)	60	○	×	○	△	○	△

(但し、表中の「Cr量」は「(Cr)/(Ge+Cr)」を示す)

【0047】(表3)より、Cr含有量がGeに対して10at%以上になるとCrの添加効果が現われ始めることがわかる。但し、Cr含有量がGeに対して60a

50t%以上となると記録の繰り返し特性が悪化する。これはCrがGeに比べ窒素と結合しにくく、窒素と結合しない余剰Crが膜中に過剰に存在し、これらの原子が記

11

録膜へなだれ込んで記録の繰返し特性が悪化しているためと考えられる。以上より、GeCrN膜中のCr含有量は、Geに対して50%以下が好ましく、10%以上30%以下であることが望ましいといえる。

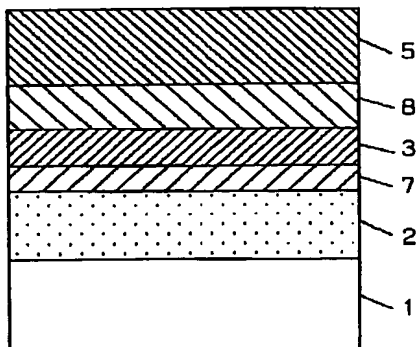
【0048】上記の説明では、X成分としてMo及びCrを例に説明したが、Xの元素はMo及びCrに限定されるものではなく、上述したように拡散防止層に含有されるXは、情報の繰返しにともない仮に記録膜に拡散等しても、記録膜の光学特性に与える影響が少ない元素であれば良く、このような元素としてはMo及びCr以外に、Ti、V、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、C等があり、その何れを用いても効果の差は若干見られるものの本質的には含有の効果があり、その含有量についてもほぼ同様であった。

【0049】

【発明の効果】以上述べたように、記録膜の少なくとも一方に接してGeXN若しくはGeXONを主成分とする保護層を設け、Xを(Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、C)のうち少なくとも1つの元素を含む材料とすることにより、耐候性に優れ、かつ情報信号の記録消去の繰返し特性にも優れた光情報記録媒体を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図2】



10

【図1】従来の光情報記録媒体の層構成例を示す断面図で

(a)は、4層構成の光記録媒体の断面図

(b)は、5層構成の光記録媒体の断面図

【図2】本発明の光情報記録媒体の一層構成を示す断面図

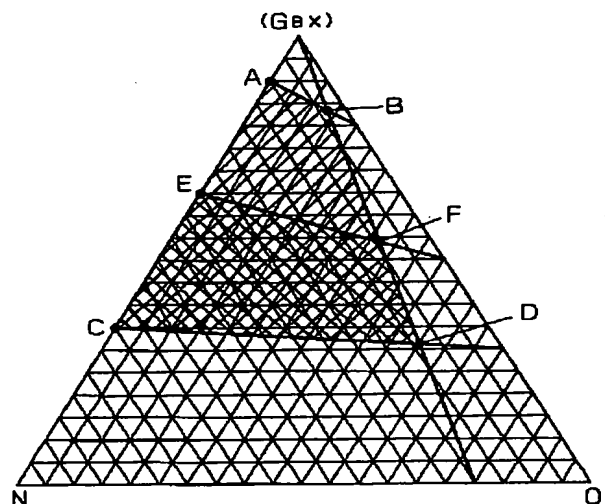
【図3】(GeX)・O・Nの組成範囲を示す三角組成図

【図4】本発明の成膜装置の一例を示す図

【符号の説明】

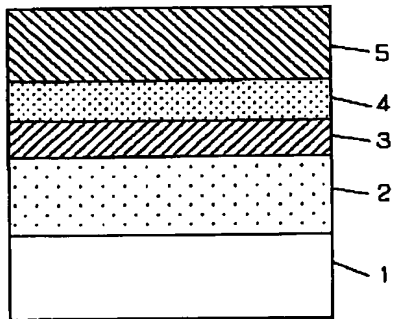
- |    |        |
|----|--------|
| 1  | 基板     |
| 2  | 保護層    |
| 3  | 記録膜    |
| 4  | 保護層    |
| 5  | 反射層    |
| 6  | 保護層    |
| 7  | 拡散防止層  |
| 8  | 拡散防止層  |
| 9  | 真空容器   |
| 10 | 基板     |
| 11 | 基板駆動装置 |
| 12 | ターゲット  |
| 13 | 陰極     |
| 14 | ガス供給口  |
| 15 | 排気口    |

【図3】

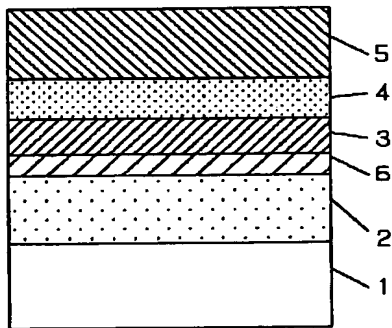


【図1】

(a)



(b)



【図4】

